@ EPODOC / EPO

PN

- JP4080266 A 19920313

PD

- 1992-03-13

PR

JP19900192427 19900720

OPD

- 1990-07-20

TI

- ANTISTATIC ULTRAVIOLET-CURING COATING MATERIAL

IN

- TOKUMIZU MAKOTO; SATO MITSUO; NIIMOTO MASAKI

PA

MITSUBISHI RAYON CO

IC

- C09D4/02 ; C09D5/00

© WPI / DERWENT

ΤI

- UV curable antistatic coating compsn. - contg. antistatic compsn. contg. thiocýanate and anionic surfactant, copolymerisable (meth)acrylte and photoinitiator

PR

- JP19900192427 19900720

PN

- JP4080266 A 19920313 DW 199217 007pp

PA

- (MITR) MITSUBISHI RAYON CO LTD

IC

- C09D4/02 ;C09D5/00

AΒ

- J04080266 Compsn. comprises (A) an antistatic compsn. consisting of (A 1) thiocyanate and (A2) anionic surfactant having alkylene glycol chain; (B) at least one cpd. selected from copolymerisable (meth)acrylates; and (C) photoinitiator.
- (A1) is selected pref. from Ba(CNS) 2, KCNS and NaCNS. Examples of (A 2) are alkyl ether sulphates, alkyl ether phosphates and ethoxy(propoxy)-sulphates(phosphates) of higher alcohols. Suitable wt. ratio of (A1)/(A2) is 60-99/1-40. A suitable pts.wt. compsn. of (B) is OH contg. (meth)acrylate(s)/ poly(meth)acrylate(s)/ mono(meth)acrylate(s) = 0-20(5-10)/50-80/0-15. Examples of (C) are various benzoin ethers, acetoin, butyroin, dibenzyl, benzophenone, acetophenone, azobisisobutyronitrile and peroxides like BPO. Suitable wt.ratio of (C)/((A)+(B)) is 0.2-10/100.
- USE/ADVANTAGE Compsn. is suitable for antistatic coating of synthetic polymer mouldings.
 This coating compsn. improves antistatic property without deterioration of excellent resistance to solvents and scuffing, common to conventional UV curing coating compsns. (Dwg. 0/0)

OPD

- 1990-07-20

ΑN

1992-138045 [17]

© PAJ / JPO

PN

- JP4080266 A 19920313

PD

1992-03-13

AP

- JP19900192427 19900720

IN

- TOKUMIZU MAKOTO; others: 02

- ANTISTATIC ULTRAVIOLET-CURING COATING MATERIAL

PA

- MITSUBISHI RAYON CO LTD

TI AR

- PURPOSE:To obtain the title material which can give a coating film excellent in scuff resistance, solvent resistance and antistatic properties by mixing a specified antistatic composition with a compound selected from among copolymerizable esters and a photopolymerization initiator.
- CONSTITUTION:An antistatic composition comprising a thiocyanate [e.g. Bs(SCN) 2] and an alkylene glycol chain-containing anionic surfactant (e.g. sodium polyoxyethylene laurylphenyl ether sulfate) is mixed with at least one compound selected from among copolymerizable (meth)acrylic esters (e.g. dipentaerithritol hexaacrylate, polyethylene glycol diacrylate and 2-hydroxyethyl acrylate) and a photopolymerization initiator (e.g. methyl phenylglyoxylate).
- C09D5/00 :C09D4/02

none

THIS PAGE BLANK (USPTO)

@ 公開特許公報(A) 平4-80266

®Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

33公開 平成 4 年(1992) 3 月 13 日

C 09 D 5/00 4/02 P P M P D R 6904-4 J 7242-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

日発明の名称 帯電防止性紫外線硬化型コーテイング材

②特 頤 平2-192427

②出 願 平2(1990)7月20日

愛知県名古屋市東区砂田橋 4 丁目 1 番60号 三菱レイヨン

株式会社商品開発研究所内

⑦発明者佐藤 三男

愛知県名古屋市東区砂田橋 4 丁目 1 番60号 三菱レイヨン

株式会社商品開発研究所内

愛知県名古屋市東区砂田橋 4 丁目 1番60号 三菱レイヨン

株式会社商品開発研究所内

⑪出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

风代 理 人 弁理士 野口 武男 外1名

明細書

1. 発明の名称

帯電防止性業外線硬化型コーティング材

2.特許請求の範囲

チオシアン酸塩及びアルキレングリコール鎖を 有するアニオン性界面活性剤から成る帯電防止性 組成物と、共重合可能な(メタ)アクリル酸エス テル類から選ばれた少なくとも一種類の化合物と、 光重合開始剤とが混合されていることを特徴とす る帯電防止性紫外線硬化型コーティング材。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、合成高分子成形材料の帯電防止コー ティング材、特に紫外線硬化型の帯電防止コーティング材に関する。

(従来の技術)

合成高分子成形材料は通常、疎水性が大きく、 その結果として帯電しやすい特性を有し、かかる 特性は、塵埃の吸引、電撃、引火など、これらの 材料を用いた製品使用上の障害となっている。

これに対して界面活性剤を主とする帯電防止剤は多くの種類の中から適宜選定され、数多く使用されている。これらのうち高分子材料へ練り込み使用する内部添加型には多くの提案がある(特開昭63-314261号公報等)。一方、高分子材料の表面へ付与する塗布型は、界面活性剤単独で、あるいはポリマーやその他の物質と共に用い

られるが、この従来の帯電防止剤は、例えば低湿 時においては効果が十分に得られなかったり、塗 布後に乾燥工程や延伸、熱セット、加熱成型等の 工程での加熱、摩擦、洗浄等により、その効果が 消失したりして耐久性が不十分なものが多く、耐 久性のよいものが望まれていた。

[発明が解決しようとする課題]

かかる状況において本発明の目的は、高分子成

類から選ばれた少なくとも一種類の化合物、並びに光重合開始剤とが混合されていることを特徴とする。 本発明の帯電防止組成物を構成するオンアン酸塩の具体例としては、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウム、アン酸カリウム、チオシアン酸がリウム、チオシアン酸がリウム、チオシアン酸ナトリウムであった。

また、アルキレングリコール鎖を有するアニオ ン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレ ンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシブロピ レンアルキルフェニルエーテルはプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシレンエーテル ルキルエーテルリンを腹ココールアルキシ、ラウリルアルコールでのアルギーテル アルキシ、ファリルアルコールエトキシ、ステアリルアルコールエトキシ、ステアリルアルコールエトキシ、ステアリルアルコールエトキシ、ステ 型材料のコーティングにおいて、塗膜を構成である成分として、チオシアン酸塩と、アルキレングリコール鎖を有するアニオン性界面活性剤を組み合わせて成る帯電防止性組成物を使用することにより、従来の紫外線硬化型コーティング材が有する耐振傷性および耐溶剤性に優れた性能が確保され、かつ帯電防止性を有する塗膜が形成できるコーティング材を提供することにある。

(課題を解決するための手段及び作用)

上記目的は、本発明のコーティング材成分としてチオシアン酸塩と、アルキレングリコール鎖を有するアニオン性界面活性剤を組み合わせて成る帯電防止性組成物を含有することを特徴とする帯電防止性紫外線硬化型コーティング材を提供することにより達成される。

より詳しく説明すると、本発明に従う帯電防止 性紫外線硬化型コーティング材は、チオシアン酸 塩と、アルキレングリコール鎖を有するアニオン 性界面活性剤を組み合わせで成る帯電防止性組成 物と、共重合可能な(メタ)アクリル酸エステル

アリルアルコールプロポキシ等の高級アルコール エトキシサルフェート、あるいは高級アルコール プロポキシサルフェートや、それらのリン酸エス テル等が挙げられる。中でも、溶解性や相溶性の 点からポリオキシエチレンアルキルフェニルエー テルの硫酸塩が好適である。

 ペンチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有の (メタ)アクリル酸エステルや、2 - ヒドロキシ エチル(メタ)アクリレートまたは2 - ヒドロキ シプロピル(メタ)アクリレートへのエチレンオ キサイドあるいはプロピレンオキサイドの付加物 、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート たは2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレー トの二量体または三量体が挙げられる。

これらの水酸基合有(メタ)アクリル酸エステルの使用量は、0~20重量%の範囲で使用され、好ましくは5~10重量%範囲である。使用量が20重量%を越える場合、塗膜と基材間の付着性が低下する傾向にある。

架橋剤として塗膜の耐擦傷性、基材の表面保護に効果のあるアクリル酸エステルの例としては、以下に記述するような各種の(メタ)アクリレート化合物が包括され、これらの中からその一種もしくは二種以上を選択使用する。多価アクリレートの具体例としては、トリメチロールプロパレーリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパ

リレート等が挙げられる。

上記多価エステル以外の(メタ)アクリレート 化合物の例としては、フタル酸、アジピン酸等の 多塩基酸と、エチレングリコール、ヘキサンジオ ール、プタンジオール等の多価アルコールと(メ タ)アクリル酸との反応で得られるポリエステル ポリ(メタ)アクリレート、エポキシ化合物のエ ポキシ基を(メタ)アクリル酸でエステル化した エポキシ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレン ジイソシアネートに水酸基を持つ(メタ)アクリ レート、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレー トを反応させたメラミン(メタ)アクリレート、 ポリオールとポリイソシアネートと 2 - ヒドロキ シエチルアクリレートのような水酸基含有モノマ ーとの反応で得られるウレタンポリ(メタ)アク リレート、ポリシロキサンと(メタ)アクリル酸 化合物との反応によって得られるポリシロキサン ポリ (メタ) アクリレート、ポリアミドと (メタ)アクリル酸化合物との反応によって得られるポ リアミドポリ (メタ) アクリレート等が挙げられ ンテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロール エタントリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロ ールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、グリ セリントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリス リトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリ スリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペン タエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、 ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレ ートおよびそのエチレンオキサイド、またはプロ ピレンオキサイド付加体等が挙げられ、また一分 子中に(メタ)アクリロイル基を二個含む具体例 としては、1.3-ブタンジオールジ(メタ)ア クリレート、1.4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1.6-ヘキサンジオールジ(メ タ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メ タ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネ オペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、 シクロペンタジエニルアルコールジ(メタ)アク

る。

これらの多官能(メク)アクリレートの好適な使用量は、50~80重量部である。使用量が50重量粉未満である場合、塗膜の耐擦傷性等の表面保護性能が悪くなる傾向にあり、また80重量%を越える場合、帯電防止性組成物の表面配向を妨げられ、十分な帯電防止性能が発揮できなくなる傾向にある。

さらに、一分子中に一個の(メタ)アクリロイル基を有するものとして、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

これら単官能(メタ)アクリレートの使用量は、0~15重量光が好適である。使用量が15重量 %を越える場合、塗膜の硬化性能が低下する傾向 にある。また、これら(メタ)アクリレート化合 物の中でも分子内にアクリロイル基を有するもの はメタクリロイル基を有するものに比し、硬化性 により良好な結果が得られるため、本発明におい て特に好ましく用いられる。

光重合開始剤の例としては、260~450 na の紫外線領域に吸収性能を持つ、ベンゾイン、ベ ンソインメチルエーテル、ベンソインエチルエー テル、ベンソインプロピルエーテル、アセトイン、 ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベンソフェ ノン、p-メトキシベンゾフェノン、ジエトキシ アセトフェノン、a,a-ジメトキシーa-フェ ニルアセトフェノン、メチルフェニルグリオキシ レート、エチルフェニルグリオキシレート、 4 . 4' ーピス (ジメチルアミノベンソフェノン)、 2-ヒドロキシー2-メチルー1-フェニルプロ パン-1-オン等のカルボニル化合物、テトラメ チルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウ ラムジスルフィド等の硫黄化合物、アゾビスイソ プチロニトリル、アゾゼスー2,4-ジメチルバ レロニトリル等のアソ化合物、ベンソイルパーオ キサイド、ジターシャリーブチルバーオキサイド

されないことは明らかである。

実施例1~3

多官能アクリレートとして、ジペンタエリスリ トールヘキサアクリレート(以下、DPHAとい. う。)を22g、ポリエチレングリコールジアク リレートを 6g , 単官能アクリレートとして、 2 - ヒドロキシエチルアクリレート(以下、HEA という。)を11g中に、本発明に従うチオシア ン酸バリウム (以下、Ba(SCN)ュという。)と、 アニオン性界面活性剤としてエチレンオキサイド 6 モル付加のラウリルフェニルエーテル硫酸ナト リウム (以下、CiHi,PhO(EO)。SO,Na という。)とを、10:1の混合割合で混合した ものを、第1表の量に均一配合し、これに光重合 開始剤としてメチルフェニルグリオキシレート(以下、MPGという。)を1g加えた。このコー ティング材を乾燥膜厚が8.5~9.5μm になる ようにバーコーターでポリカーポネート成型板上 に塗布し、紫外線照射を行って塗膜を形成し、そ の塗膜について帯電防止性能を試験した。その結

等の過酸化物が挙げられる。

上記の光重合開始剤は、一種であっても二種以上の混合物であっても差し支えなく、その使用量は特許請求の範囲に示される帯電防止性組成物とアクリル酸エステルの合計 1 0 0 重量部に対して一般に 0.2~1 0 重量部程度とすればよい。

本発明に従った帯電防止性集外線硬化型コーティング材は、その品質性能を満足させるため、従来公知の下記成分を含有することができる。すなわち、表面調整剤、集外線吸収剤、酸化防止剤等の添加剤を適宜含ませるようにしても良い。

前記各成分を一般的な配合方法により配合して 得られる帯電防止性紫外線硬化型コーティング材 の塗装方法、硬化方法は特に限定されるものでは ない。紫外線の発生顔としては、高圧水銀ランプ、 メタルハライドランプ等を使用することができる。 (実施例)

次に、代表的な実施例によって本発明の内容を より具体的に説明する。ただし、これらは単なる 例示であり、本発明の適用例はこれらのみに限定

果は、第6表に示した。

第1表

	Ba(SCN)2/C11H23Ph0(E0).S0,Na=10/1
実施例Ⅰ	0. 3 g
実施例 2	1. 0 g
実施例 3	3. 0 g

実施例4.5

多官能アクリレートとしてDPHAを22g、ポリエチレングリコールジアクリレートを6g、単官能アクリレートとしてHEAを11gに、Ba(SCN)₂とCュュHュュPhO(EO)₃SO₃Naの10:1混合物を第2表の量で均一配合し、これに光重合開始剤としてMPGを1加えた。このコーティング材を実施例1と同様に紫外線照射を行って塗膜を形成し、その塗膜について帯電防止性能を試験した。

その結果を、第6表に示した。

第 2 表

	Ba(SCN)2/C11H23Ph0(E0)4S03Na=10/1
実施例 4	0. i g
実施例 5	4. 0 g

実施例 6、7

多官能アクリレートとしてDPHAを18g、 単官能アクリレートとしてHEAを8gに、Ba (SCM)』とCiiH:,PhO(EO)。SO,Na を第3表に示す割合で混合し、これを1gを均一 配合し、更に光重合開始剤としてMPGを0.2 g加えた。このコーティング材を実施例1と同様 に紫外線照射を行って塗膜を形成し、その塗膜に ついて帯電防止性能を試験した。

窜 3 表

	Ba(SCN) 2/C; H2, PhO(EO) . SO, Na
実施例 6	6 0 / 4 0
実施例7	9 5 / 5

実施例 8. 9

多官能アクリレートとしてDPHAを22g、ポ

した。

その結果を、第6表に示した。

比較例 2

多官能アクリレートとしてDPHAを22g、ポリエチレングリコールジアクリレートを10g、単官能アクリレートとしてHEAを11gに、光重合開始剤としてMPGを1g加えた。このコーティング材を実施例1と同様に集外線照射を行って塗膜を形成し、その塗膜について帯電防止性能を試験した。

その結果を、第6表に示した。

比较例3.4

多官能アクリレートとしてDPHAを18g、 単官能アクリレートとしてHEAを8gに、Ba (SCN)」とC、「H、」PhO(EO)。SO。 Naを、 第5表の割合の混合で1g均一配合し、これに光 重合開始剤としてMPGを0.2g加えた。この コーティング材を実施例1と紫外線照射を行って 塗膜を形成し、その塗膜について帯電防止性能を 試験した。 リエチレングリコールジアクリレートを 6 g、単官能アクリレートとして、HEAを11gに、本発明に従う第4表のような、チオシアン酸塩とアニオン性界面活性剤の10:1混合物を1g均一配合し、これに光重合開始剤としてMPGを1g加えた。このコーティング材を実施例1と同様に紫外線照射を行って塗膜を形成し、この塗膜について帯電防止性能を試験した。

その結果を、第6表に示した。

第 4 表

	ftシアン酸塩/アニセン性界面活性剤
実施例8	Ba(SCN)2/C17H35Ph0(E0),SO3Na
実施例 9	KSCN /C::H2:Ph0(E0):S0:Na

比較例上

多官能アクリレートとしてDPHAを18g、 単官能アクリレートとしてHEAを8gに、Ba(SCM)。1gを均一配合し、更に光重合開始剤としてMPGを0.2g加えた。このコーティング材を実施例1と同様に紫外線照射を行って塗膜を形成し、その塗膜について帯電防止性能を試験

その結果を、第6表に示した。

笹 5 夷

	Ba(SCN) 2/C11H23Ph0(E0) 8SO3Na
比較例3	5 0 / 5 0
比較例4	0 / 1 0 0

比較例5

多官能アクリレートとしてDPHAを22g、ポリエチレングリコールジアクリレートを6g、単官能アクリレートとしてHEAを11gに、C、HiiPhO(EO)。SO;Naを5g、光重合開始剤としてMPGを1g加えた。このコーティング材を実施例1と同様に紫外線照射を行って塗膜を形成し、その塗膜について帯電防止性能を試験した。

その結果を、第6表に示した。

hrs.)	1分值	× ×	
		_	

ALMITCHE 8

TR 8601型にて測定。印加電圧100V、

	表面抵抗值(Ω)	等 6 半減期 (SEC.)	表情電量 (m/)	
$\begin{array}{c} 1.5 \times 10 \\ 2.6 \times 10 \end{array}$	0 -	5 0. 0 5 0. 0	5 1. 9 5 0. 1	1.5 ブリードなし
1.0 × 1 0 2.3 × 1.0	0 0	3 0. 0 5 0. 0	5 1. 5 5 1. 5	71-FAL
1.6×10 2.5×10	<u>•</u> •	2 3. 8 2 5. 0	5 1. 5 5 1. 4	1.8 ブリードなし
22×10 20×10	2 2	1 3 0 9 8. 1	5 1. 5 4 9. 8	1.4 7.1 - F & C
1. 2 × 1 0 2. 5 × 1 0	. ·	1 1. 0 2 0. 0	520 528	1.8 711-F4C
1. 8 × 1 0 3. 1 × 1 0	= =	2 2. 5 2 8. 0	4 9. 5 5 1. 5	7リードなし
7.5 × 1 0 2.2 × 1 0		9 6. 0 5 0. 0	5 0. 8 4 4. 3	1 6 7 y - F ts U
2.5 × 1 0 1.9 × 1 0		7 9. 5 9 5	4 5. 5	2.0 ブリードなし
5. 0 × 1 0 4. 6 × 1 0		1 0 5 9 5. 2	5 1. 0 5 3. 0	1.4 ブリードなし
1. 0 × 1 0 7. 0 × 1 0	0 13	2 4 5	4 4. 3	1.4 ブリードなし
3. 0 × 0 × ×		•	4 9.9	1.3 711-FAL
3.5 × 1.1 × 1.	: 0	4 9. 2 8 0. 1		8.6 713 - F ta L
1. 5 × 1	· ·	5 0 0 < 5 0 0 <	5 1. 0	74-FAL
3 . L × 1 . L	. 0	6i	9, 5, 5, 5	50.3 71 1550
表中の数値:1.段)	硬化直後、下段 耐為	析是武裝後(60%	C, 90%RII, 2

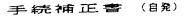
帯電量: 川山電子 スタティックヘーハーアナライター SP 428型。 5008加重テーバー摩耗試験後のヘイズ値 表面抵抗値:タケダ理研 表中の数値: 上段 器電半減期, 表面硬度: Œ.

平成3年1月14日

(発明の効果)

本発明に係わるコーティング材は、従来の紫外 線硬化型コーティング材が有する耐振傷性および 耐溶剤性に優れ、同時に帯電防止性を有する塗膜 が形成される。

三菱レイヨン株式会社 特許出顧人 男 武 弁理士 野 理 ተየ 久 井 袭 弁理士 永 同





:こばん目セロテーブ試験

液合性

54 殿 松 特許庁長官 植

1. 事件の表示

特許願 第192427号 平成 2年

2. 発明の名称

帯電防止性紫外線硬化型コーティング材

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号 (603) 三菱レイョン株式会社 居所 名称

人 🗇 101 4. 代 理

> 東京都千代田区神田淡路町 居所 2 丁目 1 0 番 1 4 号 ばんだいビル 電話 (03)3255-6941

野 氏名 (9194) 弁理士 武

自発補正 5. 補正命令の日付

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の概



鬼野

7. 補正の内容

明細書を次の通り補正する。

- (1) 第2頁4行目の「表面へ塗付して、」の記載を「表面へ塗布して、」と補正する。
- (2) 第5頁16行目の「アルキルエーテル硫酸塩」の記載を「アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム塩」と補正する。
- (3) 第5頁17行目の「アルキルエーテルリン酸塩」 の記載を「アルキルエーテルリン酸エステルナト リウム塩」と補正する。
- (4) 第6頁1~2行目の「高級アルコールエトキシサルフェート」の記載を「高級アルコールエトキシ硫酸エステル」と補正する。
- (5) 第6頁2~3行目の「高級アルコールプロポキシサルフェート」の記載を「高級アルコールプロポキシ硫酸エステル」と補正する。
- (6) 第6頁6行目の「硫酸塩が好適である。」の記載を「硫酸エステルナトリウム塩が好適である。! と補正する。
- (7) 第7頁20行目~8頁1行目の「トリメチロー

ルプロパンテトラ(メタ)アクリレート」の記載 を削除する。

(8) 第11頁13行目の「4'ービス(ジメチルア ミノベンゾフェノン)」の記載を「4'ービス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン」に補正する。

-以上-

JUHO FAGE BLANK (USPTO)